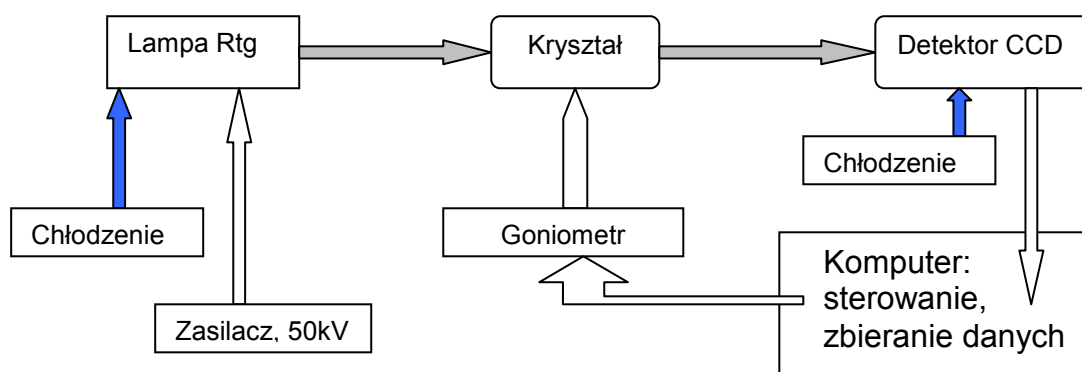


11. Pokaz przebiegu pomiaru dyfrakcyjnego monokryształu na dyfraktometrze czterokołowym z detektorem powierzchniowym.

Opracowanie: dr inż. Jarosław Chojnacki,
Politechnika Gdańska, Gdańsk 2008

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z budową, zasadą działania oraz oprzyrządowaniem dyfraktometru czterokołowego służącego do wyznaczania struktur krystalicznych monokryształów.

Schemat blokowy. Urządzenie składa się z kilku podzespołów, których obecność jest niezbędna do prawidłowego funkcjonowania zestawu.



Do wytwarzania promieniowania rentgenowskiego służą: stabilizowane źródło napięcia prądu stałego (generator zasilania) około 50kV i 30-40 mA, lampa rentgenowska (w tym wypadku molibdenowa) w obudowie, monochromator (grafitowy), kolimator wiązki promieniowania (wymienne o średnicy 0,3; 0,5 i 0,8 mm). Lampa rentgenowska wytwarza spore ilości ciepła, dlatego dołączony jest do niej układ chłodzenia wodą. Jest to układ z dwoma obiegami mediów: wewnętrznym zamkniętym i zewnętrznym otwartym, zasilanym wodą wodociągową. Urządzenie chłodzące umieszczone jest w osobnej obudowie zawierającej zarówno termostatowany zbiornik z wodą dla obiegu wewnętrznego jak i pompę wymuszającą obieg, i elektroniczny układ sterujący temperaturą i strumieniami przepływu mediów.

Goniometr czterokołowy – umożliwia praktycznie dowolne zorientowanie w przestrzeni kryształu oraz detektora w stosunku do wiązki promieniowania. Jest to urządzenie, którego silniki krokowe całkowicie sterowane są poprzez interfejs komputerowy. Odpowiedni program sterujący umożliwia niezależne ustawienie każdego z kół goniometru w pozycji narzuconej przez użytkownika. Do pozycjonowania kryształu służą: koło o pionowej osi definiujące kąt ω (omega), oś nachylona około 50 stopni do pionu definiująca kąt κ (kappa) oraz oś umożliwiająca obrót kryształu dookoła siebie ϕ (fi, względem osi główicy, na której jest umocowany). Detektor zamocowany jest na dodatkowym ramieniu i może być obracany wokół osi pionowej θ (teta) naokoło mierzonego kryształu. Jest on cały czas ustawiony na tej samej wysokości, co kryształ i wiązka promieniowania pierwotnego.

Wybrany przez badacza kryształ mocowany jest za pomocą żywicy epoksydowej lub innego kleju na kapilarze (pręciku) szklanym zamocowanym na tzw. główce goniometrycznej. W przypadku pomiarów niskotemperaturowych (np. 100-200K) wystarczy zamocowanie na zamrożonym oleju silikonowym lub parafinowym. Pręcik szklany bądź kapilara powinna być możliwie cienka, ale na tyle sztywna, aby uniemożliwić przesuwanie (kołysanie się) kryształu w czasie pomiaru. Jako materiał najlepiej nadaje się szkło borokrzemowe (bor ma małą liczbę elektronów, więc daje słabe rozpraszanie i niskie tło).

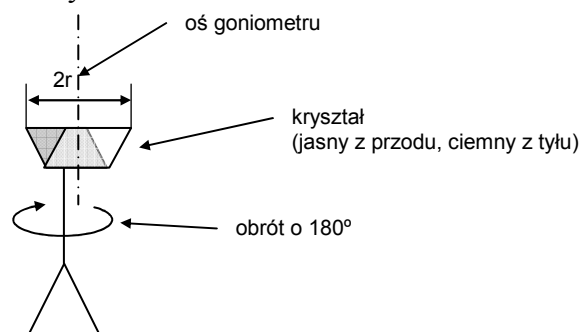
Odpowiednie pokręta na główce goniometrycznej umożliwiają przesuwanie kryształu zarówno w pionie jak i w poziomie. Dla prawidłowego przeprowadzenia pomiaru kryształ musi znajdować się w środku geometrycznym goniometru tak, aby zmiana ustawienia obiektu w stosunku do wiązki nie spowodowała "wyjścia" kryształu z wiązki promieniowania. Proces ustawienia kryształu w odpowiednią pozycję nazywa się **centrowaniem kryształu**.

Kolejnym etapem przeprowadzania eksperymentu dyfrakcyjnego jest krótkie, pobieżne przeskanowanie części sieci odwrotnej. Robi się je w celu oceny jakości kryształu, wstępnego wyznaczenia parametrów komórki elementarnej i rozstrzygnięcia, czy nie mamy do czynienia ze strukturą już znaną. Procedurę tę (wstępnego pomiaru) nazywamy z angielska "**peak hunting**". Po poznaniu przybliżonego, fragmentarycznego obrazu dyfrakcyjnego i ocenie jakości kryształu jako zadowalającej, przystępujemy do **właściwego pomiaru**. W tym celu rejestrujemy fotograficzny (filmowy) obraz kryształu z wszystkich stron w celu oceny rozmiarów i ewentualnie późniejszej korekcji absorpcji (jeśli jej wpływ jest istotny). Następnie decydujemy o parametrach pomiaru takich jak np. sposób skanowania i jego szerokość kątową, czas naświetlania pojedynczej ramki, fragment sfery Ewalda, który ma być mierzony itp. Należy tu dodać, że ze względu na występującą symetrię sieci odwrotnej, czasami wystarczy zmierzenie intensywności refleksów z $\frac{1}{4}$ sfery Ewalda, czasami z $\frac{1}{8}$ lub jeszcze mniejszego fragmentu. Po zmierzeniu odpowiedniej liczby refleksów odpowiedni program indeksuje refleksy, dokonuje przeliczenia intensywności refleksów na kwadraty czynników struktury – wprowadzając odpowiednie poprawki na polaryzację Lorentza oraz uwzględniając obecność tła nie wynikającego z dyfrakcji. Proces ten nazywamy redukcją danych (ang. data reduction). Czasami należy dodatkowo wprowadzić poprawki wynikające z absorpcji. Należy wówczas uwzględnić wymiaru i kształt kryształu.

Mając zbiór kwadratów czynników struktury (popularnie zwany plikiem hkl) można przystąpić do **rozwiązania** struktury i jej **udokładnienia**. To pierwsze pojęcie odnosi się do podania wstępnej struktury próbnej, natomiast to drugie polega na znalezieniu takich współrzędnych atomów, aby suma kwadratów odchyłek czynników struktury zmierzonych i obliczonych osiągnęła minimum. Inaczej mówiąc, pierwsze zagadnienie polega na rozwiązaniu problemu fazowego (nie znamy znaku liczby podniesionej do kwadratu, w przypadku liczb zespolonych – kąta fazowego) a drugie jest typowym zadaniem optymalizacyjnym - wykorzystaniem metody najmniejszych kwadratów.

Uwagi dotyczące centrowania kryształu. Środek geometryczny przyrządu najprościej jest ustalić poprzez obrót kryształu o 180° . Wówczas krawędź zewnętrzna znajdzie się w odległości $2r$ od początkowego położenia. Środek kryształu należy więc umieścić pośrodku odległości przebytej przez krawędź kryształu. Te same czynności przeprowadzamy po obrocie główki o 90° .

Wysokość kryształu ustawiamy obserwując pozycję kryształu przy ustawieniu ramienia kappa w położeniu górnym i dolnym.



Zadania

1. Wykonać centrowanie powierzonego kryształu na główce goniometrycznej. W czasie poruszania kryształem środek ciężkości kryształu powinien pozostawać na miejscu.

2. Wydając instrukcje dla goniometru zaobserwować jak zmienia się położenie kryształu i goniometru. Narysować schemat goniometru o geometrii kappa.
Używać następujących instrukcji (wartości kątów podane jako przykład):
gt o 40 (ang. *go to omega*, idź do kąta omega $\omega=40^\circ$)
gt k -20 (ustaw kąt kappa $\kappa=-20^\circ$)
gt p 50 (ustaw kąt phi $\phi=50^\circ$)
gt t -20 (przesuń ramię detektora do kąta theta $\theta=-20^\circ$).

3. Poprzez instrukcję *dc movie* obejrzyć przebieg dowolnego pomiaru, poprzednio dokonanego na monokryształach oraz obejrzyć wygląd obrazu dyfrakcyjnego generowany przez materiał polikrystaliczny, np. kulkę stalową.

Odpowiedz na postawione problemy i pytania

4. Uszereguj wymienione etapy wyznaczenia struktury w logiczny ciąg wydarzeń: rozwiązanie problemu fazowego, indeksowanie rentgenogramów, korekcja absorpcji, wybór kryształu, pomiar natężeń refleksów, wyznaczenie parametrów komórki elementarnej.
5. Opisz, jak wygląda obraz dyfrakcyjny monokryształu, a jak materiału polikrystalicznego (proszku).
6. W jaki sposób wpływa temperatura na obraz dyfrakcyjny dla monokryształów?